

## 明細書

### 耐油性シート状物

#### 技術分野

[0001] 本発明は、耐油性、耐グリース性に優れるシート状物に関する。更に詳しくはフライ等の食用油を使用した食品の包装材料として好ましく使用できるシート状物に関するものである。

#### 背景技術

[0002] 従来、紙に耐油性を付与するために、加工処理面の臨界表面張力を油性物質の表面張力より小さくする方法が取られていた。このような機能を有する処理薬品を耐油剤と称し、フッ素系の耐油剤を用いたものが耐油紙の主流となっていた。

[0003] 例えば特許文献1に新規な耐油剤としてフッ素系耐油剤の紹介があるように、過フッ素炭化水素のアクリレートまたはリン酸エステル等のようにフッ素系化合物を用いたものが低コストでかつ効果的であるので主流となっていた。

フッ素系の耐油剤を用いた耐油紙は、耐油剤自身が優れた撥油性能を持ち、さらに強力な撥水性能を有していることから、皮膜を生成する必要がなく、耐油紙自体の透気抵抗度を低くすることが可能であった。

しかし、近年になってこのようなフッ素系化合物の耐油剤を使用した耐油紙を使用してフライ等を包装し、レンジ等で100°C以上の高温で処理した際に、人体に蓄積され害を及ぼすガス(フッ化アルコールガス、フッ化水素等)が発生することが明らかになり、フッ素系の耐油剤の使用が大きな問題となっている。またレンジ等で熱をかけなくても、100°C以上の食材の包装に使用する際は、同様のガスが発生する危険が指摘されている。

また、フッ素系の有機化合物は生分解性が非常に悪く、これら物質の地球規模での汚染が懸念されている。このように、人体への影響及び地球環境への影響を考えフッ素系化合物の使用が社会的に大きな問題となっている。

[0004] フッ素系化合物を使用しない耐油紙として特許文献2には、架橋したポリビニルアルコール及び／又はデンプンと耐水化剤とを主成分とするバリヤー層にシリコーン樹

脂、ヒートシール用接着剤を塗工し、それを容器とする耐油性容器が提案されている。しかし、この耐油性容器は、必ずしも満足し得る耐油性能を有するものではなく、更にシリコーン樹脂が高価であるため容器のコストがかかるという問題点があった。

また、特許文献3にはノニオン性、あるいはカチオン性のポリビニルアルコールの塗工層、並びにフッ素系の耐油剤の塗工層を順次塗工してなる耐油紙に関する提案がある。しかし、ここで使用されるポリビニルアルコール、デンプンの塗工層は、フッ素系耐油剤の紙への浸透を防止するための役割であり、本発明の主旨とまったく異なる。

[0005] さらに、特許文献4、特許文献5、特許文献6にはアクリルエマルジョンを耐油剤として使用した耐油紙が提案されている。しかし、これらの耐油紙は性能を満足するためにしっかりとアクリル樹脂の皮膜を必要とし、このため透気抵抗度が非常に高くなり食品包装材料としての性能を損なうものであった。食品包装材料で透気抵抗度が高くなると、食品を包装材料に入れたまま加熱若しくは保温した場合、食品から発散する水蒸気が包装材料の中で充満し、結露した水が食品に付着する結果、食品の食感や味覚が大きく損なわれる場合がある。更に、食品包装材料に入れたまま食品を電子レンジ等再加熱した場合、急速に発生する水蒸気が外部に放出できず破袋する危険がある。また充分な耐油性能を得るために皮膜を生成するには多くの塗布量を必要とし、その結果包装材料のコストがかかるという問題点があった。

[0006] 一方、高い耐油性能を確保するため、フィルムをラミネートする方法が一般的に行われてきた。しかしながら、フィルムをラミネートすると透気抵抗度が極端に高くなり、前述した通り包装材料として問題があった。

この透気抵抗度が極端に高くなるのを防ぐ為、特許文献7では微孔を有する紙等の基材の少なくとも片面に基材と同様な微孔を有する熱可塑性フィルムを積層させたことを特徴とする通気性のある耐油シートが提案されている。また、不織布と紙の積層体にするという提案もなされている。しかし、このようなシートでは食品油の外部への染み出しが防ぎきれず、良好な耐油性が得られてないという問題があった。

[0007] 特許文献8では疎水性のデンプンを使用した耐油紙が提案されている。しかし、この耐油紙の耐油性能は必ずしも満足できるものでは無かった。この疎水性デンプン

のみで充分な耐油性能を確保しようとすると、極端に多量の疎水性デンプンを塗布する必要があり、コスト的に非現実的である。また、塗布量の増加による透気抵抗度の上昇も問題であった。更に、疎水化デンプンのみではデンプンが水に溶けやすく、食品包装材料として使用した場合、デンプンが熱水に溶けだし食材に付着するという問題点があった。

[0008] また特許文献9では、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコールと架橋剤を併用した耐油剤を塗布した耐油紙を提案している。この発明は少ない塗布量で高い耐油性能を得られるが、ポリビニルアルコールを使用している為、他の非フッ素系耐油剤に比べれば透気抵抗度は低く抑えられるが、充分といえるものでは無かった。さらに、サイズプレスで塗布しようとすると、ドライヤーを汚す、という問題点があった。

また、内添用の脂肪酸サイズ剤は耐油性能を向上させることができるとされているが、ここでいう耐油性能とは、オフセット印刷時のインクの裏抜けを防止する程度の耐油性能であり、本発明でいう食品包装材料等に要求される耐油性能と比べ格段に低い耐油性能である。このため、耐油紙に対して脂肪酸サイズを使用する検討は従来行われてこなかった。また、耐油性能を発現する機構も本発明と全く異なる。更に、脂肪酸サイズ剤は通常ステキヒトサイズ度を上げる為に内添サイズ剤として使用されており、塗工層に添加するケースはほとんど無く、ましてや耐油性向上を目的として塗工液に添加することはまったく検討されなかった。

このように従来技術では、耐油性能、透気抵抗度、生産性を同時に満足できる食品包装材料として好適な耐油紙を得られなかつた。

[0009] 特許文献1:特開平12-026601号公報

特許文献2:特公平6-2373号公報

特許文献4:特開平8-209590号公報

特許文献4:特開平9-379 5号公報

特許文献5:特開平9-111693号公報

特許文献6:特開2001-303475号公報

特許文献7:特開平11-021800号公報

特許文献8:特開2002-69889号公報

特許文献9:特願2004-68180号公報

## 発明の開示

- [0010] 本発明は、従来のフッ素系耐油剤を使用した人体への安全性、環境への問題点、又、非フッ素系耐油剤により耐油性能を付与させた耐油紙における高い透気抵抗度、高コストといった問題点を解決することを課題とする。具体的には、低い透気抵抗度で人体に安全、且つ優れた耐油性能、生産性に優れる耐油性シート状物を提供することを課題とする。
- [0011] すなわち本発明の請求項1に係る発明は、疎水化デンプンと架橋剤を含む少なくとも1層の塗工層を基材の少なくとも片面に0.5～20g/m<sup>2</sup>設けたことを特徴とする耐油性シート状物である。
- [0012] 本発明の請求項2に係る発明は、請求項1に記載の塗工層に脂肪酸及び／又はポリビニルアルコールをさらに含むことを特徴とする耐油性シート状物である。
- [0013] 本発明の請求項3に係る発明は、請求項1又は2に記載の塗工層とポリビニルアルコールを主成分とする塗工層との少なくとも2層の塗工層を基材の少なくとも片面に有することを特徴とする耐油性シート状物である。
- [0014] 本発明の請求項4に係る発明は、請求項1又は2に記載の塗工層と脂肪酸を主成分とする塗工層との少なくとも2層の塗工層を基材の少なくとも片面に有することを特徴とする耐油性シート状物である。
- [0015] 本発明の請求項5に係る発明は、基材に近い塗工層が請求項1又は2に記載の塗工層であり、基材から遠い塗工層が脂肪酸を主成分とする塗工層である少なくとも2層の塗工層を基材の少なくとも片面に有することを特徴とする耐油性シート状物である。
- [0016] 本発明の請求項6に係る発明は、請求項1～5のいずれか1項において、基材全体の質量に対して1～15質量%の疎水化デンプンを基材中に含有させたことを特徴とする耐油性シート状物である。
- [0017] 本発明の請求項7に係る発明は、疎水化デンプンと架橋剤と脂肪酸が基材中に内添されていることを特徴とする耐油性シート状物である。
- [0018] 本発明の請求項8に係る発明は、請求項1～7のいずれか1項において、架橋剤が

エピクロルヒドリン系であることを特徴とする耐油性シート状物である。

- [0019] 本発明の請求項9に係る発明は、請求項2～8のいずれか1項において、脂肪酸が脂肪酸サイズ剤であることを特徴とする耐油性シート状物である。
- [0020] 本発明の請求項10に係る発明は、請求項2～9のいずれか1項において、脂肪酸がエピクロルヒドリン系の薬剤で変性されていることを特徴とする耐油性シート状物である。

### 発明を実施するための最良の形態

- [0021] 本発明で使用される疎水化デンプンは架橋剤を添加することにより架橋されている必要がある。疎水化デンプンを架橋することにより、疎水化デンプン単独では考えられなかつた耐油性能を得ることが可能となる。従来、疎水化されていないデンプンに架橋剤を添加すると皮膜性が向上し、水等の浸透を防止する効果があることが知られていたが、疎水化デンプン単独と疎水化デンプンに架橋剤を添加したものとの透気抵抗度を比較すると差がほとんど無いことから、疎水化デンプンに架橋剤を添加することにより耐油性能が向上する理由は、皮膜性が向上するためではなく、疎水化デンプンと架橋剤との間で何らかの作用が働いているものと推測される。また、疎水化されていないデンプンでは、架橋剤の添加により耐油性能が格段に向ふことは無く、耐油性シート状物として使用するには耐油性能が不十分である。これらのことから、疎水化デンプンに架橋剤を添加した塗工層を基材に設けたシート状物の耐油性能が格段に向ふことは、全く予想し得ない現象であった。
- [0022] 本発明で使用されるデンプンは疎水化処理されている必要があり、疎水化処理されているデンプンであれば、いかなるものでも使用することができる。デンプンの疎水化処理としては、デンプンをアルミン酸アルカリまたは水酸化アルカリの存在下でオルガノシラン水溶液と密に接触させる方法、シリコーンやアルケニルで誘導体化する方法、水性系においてオクテニルコハク酸無水物やドゼセニルコハク酸無水物等の有機酸無水物とデンプンを反応させる方法、デンプンにアクリロニトリル等の疎水性モノマーや疎水性不飽和单量体を共重合させる方法、エーテル化、エステル化により炭化水素基を含む疎水基をデンプンに付与させる方法、コハク酸デンプンアルキルとする方法等が挙げられるが、これらに限られるものではない。特に、水性系にお

いて有機酸無水物とデンプンを反応させ、デンプンを6ー22個の炭素原子の炭化水素基で加工して得られる疎水化デンプンは、架橋剤との反応により優れた耐油性能を発現するため好適に使用できる。疎水化デンプンのみが架橋により耐油性能が格段に向上的する理由は、デンプンに結合している疎水基が架橋剤と何らかの作用をしているものと推測する。

- [0023] 疎水化処理されるデンプンの原料としては、タピオカデンプン、ジャガイモデンプン、トウモロコシデンプン、馬鈴薯デンプン、小麦デンプン、米デンプン等があるが、これに限られるものでは無い。特に、タピオカデンプンを原料とした疎水化デンプンの場合に、架橋剤の添加により高い耐油性能が得られる。
- [0024] 本発明で使用される架橋剤は、疎水化デンプンを架橋できるものであれば特に限定されない。架橋剤としては、グリオキザール、ジアルデヒド、ポリアクロレイン、N-メチロール尿素、N-メチロールメラミン、活性化ビニル化合物、各種エステル、ジイソシアネート等があるが、経済性、反応安定性、食品への影響等からエピクロルヒドリン等のエポキシ化合物を使用するのが好ましい。
- [0025] 疎水化デンプンに対する架橋剤の添加量は、疎水化デンプンの固形分質量に対して、好ましくは固形分で1ー30質量%、更に好ましくは5ー15質量%とする。1質量%未満では効果が充分に出ない場合もあり、30質量%を超えて添加しても添加量に見合った効果が出ずコスト的に不利になる。また、架橋剤の添加量が多くなりすぎると、塗料全体に対する疎水化デンプンの割合が少なくなるため耐油性能が落ちる。
- [0026] 疎水化デンプンと架橋剤を含む塗工層は基材の少なくとも片面に0.5ー20g/m<sup>2</sup>設ける必要がある。0.5g/m<sup>2</sup>未満であると充分な耐油性能が確保できない。また、20g/m<sup>2</sup>より多いと塗工量の割に耐油性能が向上せずコスト的に不利である。塗工に際してはサイズプレス塗工がコスト的に非常に有利であるが、サイズプレス塗工を施す場合には、塗工量を0.5ー7g/m<sup>2</sup>とすることが好ましい。7g/m<sup>2</sup>を超えるとドライヤーを汚す可能性がある。塗工層は、必要に応じて基材の両面に設けることもできるが、この場合の塗工量は、両面塗工層の合計が上記塗工量の範囲内となるようにする。
- [0027] 疎水化デンプンと架橋剤を含む塗工層に更に脂肪酸を添加した塗工層をシート状

物の基材に設けると、シート状物の耐油性能は飛躍的に向上する。この理由は定かではないが、脂肪酸のみを基材に塗工してもシート状物の耐油性能がほとんど発現しないことから、脂肪酸と疎水化デンプンと架橋剤の3成分が何らかの作用をしてシート状物の耐油性能を向上させていると推測される。

- [0028] 本発明で使用される脂肪酸とは、基本的に脂肪酸成分が含まれていればよく、変性されたものや脂肪酸塩であってもよい。例えば、脂肪酸から誘導される脂肪酸アミドや、脂肪酸とアルコールによって生成される脂肪酸エステル等も好適に使用できる。脂肪酸としては、飽和脂肪酸、不飽和脂肪酸、蒸留脂肪酸、硬化脂肪酸等のいずれであってもよく、これらの脂肪酸は、塗工できるようにエマルジョン化、ソープ化されているものが好ましいが、熱をかけて溶融させてから塗工する等、塗工が可能であればエマルジョン化、ソープ化されている必要はない。また、植物性脂肪酸であっても動物性脂肪酸であっても使用できる。
- [0029] 脂肪酸は、カチオンに変性されて紙用の脂肪酸サイズ剤として従来から広く使用されている。脂肪酸サイズ剤には、脂肪酸、脂肪酸塩もしくは機能性を付与するために変性された脂肪酸に、ポリアミン系薬剤等のカチオン性定着剤を付与したものがあり、エピクロルヒドリン系薬剤でエポキシ化されているものもある。本発明で使用する脂肪酸は、これら脂肪酸を利用したサイズ剤であれば、いかなるものでも好ましく使用できる。
- [0030] 本発明で使用される脂肪酸の融点は20°C以上であることが好ましく、更に好ましくは40°C以上である。20°C未満であると、基材に塗工してシート状物としたときに、シート状物が油っぽくなり扱いづらい。40°C未満であると、食品包装材料として使用した場合、加熱、保温時に脂肪酸が溶けだし耐油性能が悪化する危険がある。
- [0031] 本発明で使用される脂肪酸として、エピクロルヒドリン系の薬剤で変性されている脂肪酸を使用することにより、シート状物の耐油性能を向上させることができる。ここで、エピクロルヒドリンで変性されているとは、単に脂肪酸にエピクロルヒドリン基が導入されているものだけでなく、脂肪酸の分散剤にエピクロルヒドリンを使用するなど、脂肪酸に何らかの形でエピクロルヒドリンが付与されている場合も含む。
- [0032] 脂肪酸の塗工層に対する添加量は、全塗工層の固形分質量に対して、好ましくは

固形分で1～50質量%、更に好ましくは3～15質量%とする。1質量%未満では充分な効果が出ない場合もあり、50質量%を超えて添加しても添加量に見合った耐油性能が向上せず、コスト的に不利になる。また、脂肪酸の割合が多くなりすぎると、塗工層中の疎水化デンプンや架橋剤の割合が少なくなり、シート状物の耐油性能が落ちる。また、脂肪酸を添加した塗工層を基材に塗工したシート状物はすべりやすくなる傾向にあるが、脂肪酸を50質量%を超えて塗工層に添加すると、シート状物のすべりが顕著になり扱いづらくなる。

[0033] 脂肪酸が塗工層に含まれると、脂肪酸が剥離剤の働きをし、サイズプレスで塗工する際にドライヤーの汚れを防止する効果も得られる。つまり、脂肪酸を塗工層に添加することにより、得られたシート状物の耐油性能を向上させると同時に、サイズプレス塗工時のドライヤーの汚れ防止効果ももたらし、非常に生産性が良くなる。

また、脂肪酸の剥離剤としての作用に着目して、脂肪酸をシート状物の基材中に含有させることにより、このシート状物を唐揚げ等の揚げ物の包装材料として使用した場合に、食材と包装材料の剥離性が向上し、唐揚げの皮等が包装材料に付着するのを効果的に防止することができる。

[0034] 疎水化デンプンと架橋剤に脂肪酸を添加する際、エピクロルヒドリン系の薬剤で変性された脂肪酸を使用すると凝集を発生する場合がある。凝集が発生しても耐油性能を発現するが、凝集物が抄紙機、塗工機を汚す場合がある。また、食品包装材料として使用した場合、この凝集物が食品に付着する恐れがある。このことから、エピクロルヒドリン系薬剤で変性された脂肪酸を使用する場合、凝集物を抑えるために、ポリビニルアルコールを添加することが好ましい。この際、ポリビニルアルコールは脂肪酸の保護コロイドの役割を果たし、凝集物を抑えることができる。さらに、ポリビニルアルコールを使用するとシート状物の耐油性能を向上させることができる。

[0035] 凝集を抑えるためにポリビニルアルコールを添加する場合、ポリビニルアルコールの添加量は、脂肪酸の質量に対し、好ましくは10～600質量%、更に好ましくは20～500質量%とする。10質量%未満では凝集抑制効果が充分でない場合もある。一方、600質量%より多いと、塗工層中の疎水化デンプンや脂肪酸の割合が減り、シート状物の耐油性能が低減する傾向がある。

- [0036] ポリビニルアルコールにポリビニルアルコールの架橋剤を添加した塗工層をシート状物に設けることにより、耐油性能を向上させることは既に知られているが、この場合、ポリビニルアルコールがある程度の皮膜を形成する必要があり、その結果、シート状物の透気抵抗度が高くなる。しかし、これに比べ前述した凝集物を抑えるためにポリビニルアルコールを添加した塗工層をシート状物に形成した場合には、シート状物の透気抵抗度は高くならない。このことから、凝集物を抑えるためのポリビニルアルコールは、脂肪酸との何らかの作用により、シート状物の透気抵抗度を高めることなく耐油性能をもたらしているものと推測される。
- [0037] 疎水化デンプンと架橋剤に、脂肪酸を添加することなく、ポリビニルアルコールを添加することもできる。この際、耐油性能は向上するが、サイズプレスで塗工する際にドライヤーの汚れが生ずる場合もあるため注意する必要がある。  
疎水化デンプンと架橋剤にポリビニルアルコールを添加する場合、ポリビニルアルコールの添加量は疎水化デンプンの固形分質量に対して100質量%未満であることが好ましい。100質量%より多いと、塗工層中の疎水化デンプンの割合が減り、シート状物の耐油性能が低減する傾向がある。
- [0038] 本発明は2層以上の塗工層を基材の片面または両面に形成することもできる。この場合、疎水化デンプンと架橋剤の塗工層と、脂肪酸を主成分とする塗工層又はポリビニルアルコールを主成分とする塗工層とを積層形成する実施態様、および、疎水化デンプンと架橋剤と脂肪酸及び／又はポリビニルアルコールの塗工層と、脂肪酸を主成分とする塗工層又はポリビニルアルコールを主成分とする塗工層とを積層形成する実施態様が考えられる。
- [0039] 脂肪酸を主成分とする塗工層とは、具体的には塗工層の固形分質量に対し脂肪酸が50質量%以上含まれていることを意味する。この場合の脂肪酸以外の成分としては、前述したデンプン、ポリビニルアルコール、架橋剤の他、塗工液の含浸性に影響を与える表面サイズ剤、紙粉等を抑える表面紙力剤等が挙げられ、性能を損なわない範囲でこれら一般的な塗工薬品を、脂肪酸を主成分とする塗工層中に含ませることができる。
- [0040] ポリビニルアルコールを主成分とする塗工層とは、具体的には塗工層の固形分質

量に対しポリビニルアルコールが50質量%以上含まれていることを意味する。この場合のポリビニルアルコール以外の成分としては、前述したデンプン、脂肪酸、エピクロルヒドリン系の薬剤で変性された脂肪酸、脂肪酸サイズ剤、架橋剤の他、塗工液の含浸性に影響を与える表面サイズ剤、紙粉等を抑える表面紙力剤等が挙げられ、性能を損なわない範囲でこれら一般的な塗工薬品を、ポリビニルアルコールを主成分とする塗工層中に含ませることができる。

- [0041] 疎水化デンプンと架橋剤の塗工層と、脂肪酸を主成分とした層とを別に設けた場合には、脂肪酸添加に起因する凝集もなく、2つの塗工層の相乗効果により優れた耐油性能をシート状物に付与することができる。

また、脂肪酸を主成分とする塗工層を別に設けることにより、非常に低い透気抵抗度を備えるとともに耐油性能に優れたシート状物とすることができる。

さらにまた、ポリビニルアルコールを主成分とする塗工層を別に設けることにより、脂肪酸を主成分とする塗工層を設ける場合に比べてシート状物の透気抵抗度が高くなる傾向にあるが、耐油性能は脂肪酸を主成分とする塗工層を設けた場合に比べて良好になる。このように塗工層を2層に分けて設けることにより、透気抵抗度と耐油性能のバランスをとることができる。このため、上述の種々の塗工層を単独もしくは組み合わせて設けることにより、用途に応じた性能を備えた耐油性シート状物を得ることができる。

- [0042] 脂肪酸を主成分とする塗工層を別途設ける実施態様において、脂肪酸を主成分とする塗工層を、疎水化デンプンと架橋剤の塗工層又は疎水化デンプンと架橋剤と脂肪酸及び／又はポリビニルアルコールの塗工層より、基材から遠い位置に形成することが好ましく、これによりシート状物の耐油性能をより一層高めることができる。さらに、脂肪酸を主成分とする塗工層をシート状物の表面に露出するように設ければ、食品包装材料として使用した場合、唐揚げの皮などが包装材料に付着するのを防ぐ効果もある。

- [0043] ポリビニルアルコールを主成分とする塗工層を別途設ける実施態様においては、この塗工層を基材に近い層として、又は基材から遠い層として、又は最外層として形成してもよい。ポリビニルアルコールを主成分とする塗工層が基材に近い層として形成

した場合は、塗工液の基材中への浸透を抑える働きをして、シート状物の透気抵抗度が高くなる場合があるが、耐油性能は高くなる。逆に基材から遠い層として形成した場合には、透気抵抗度は低いが、耐油性能は低くなる場合がある。また、最外層として形成した場合には、前述した脂肪酸によるすべりを軽減することができる。

- [0044] 上述したような性質を考慮して、脂肪酸を主成分とする塗工層又はポリビニルアルコールを主成分とする塗工層をどのような位置に形成すればよいか、シート状物の使用目的に応じて選定することができる。
- [0045] 塗工層に添加するポリビニルアルコールや、ポリビニルアルコールを主成分とする塗工層に使用するポリビニルアルコールは、完全鹼化であっても、部分鹼化であっても構わない。また、カルボキシル基、シアノール基で変性されてあっても構わない。耐油性能の面から、カルボキシル基、シアノール基で変性されてあることが好ましい。
- [0046] また、本発明の耐油性シート状物にヒートシール性等の特定の性能をさらに付与させる場合には、ヒートシール剤等、その必要な性能に応じた新たな層を追加的に設けることもできる。
- [0047] 本発明では、性能を損なわない範囲で、塗工層に一般的な抄紙薬品を使用することができる。例えば塗工層に、表面サイズ剤、ドライヤー剥離剤、消泡剤、表面紙力剤、帯電防止剤等が用途によって使用できる。
- [0048] 本発明で基材に塗工層を設ける方法としては、サイズプレスコーティング、ゲートロールコーティング、ビルブレードコーティング、ロッド及びブレードメタリングコーティング等のオンマシンコーティングや、エアナイフコーティング、ロールコーティング、リバースロールコーティング、バーコーティング、ロッドコーティング、ブレードコーティング、カーテンコーティング、グラビアコーティング、ダイスロットコーティング、ショートドウェルコーティング等のオフマシンコーティング又は抄紙機と一体化したコーティングやディッピングマシン、各種印刷機等を使用することができるが、コスト的利点からオンマシンでの処理装置を使用するのが好ましい。
- [0049] 塗工層を設ける基材に関しては、特に限定しないが、透気抵抗度の点から植物纖維を主成分としたシート状物が好ましい。  
基材に使用される植物纖維としては、木材パルプ、非木材パルプ、合成パルプ、合成纖維、無機纖維等を単独若しくは適宜組み合わせて使用することができる。

- [0050] 製紙用パルプを使用する場合は、叩解処理の程度はカナディアンスタンダードフレーネスで100～500mlが好ましい。叩解度が100mlより低いと、紙を製造する際に抄紙ワイヤー上での濾水性が悪くなり製造効率が著しく悪くなると同時に、紙の密度が高くなりすぎるため透気抵抗度が高くなる傾向がある。また、叩解度が500ml以上であると充分な耐油性能が得られなくなる場合がある。
- [0051] 製紙用副資材としては、製紙用副資材として一般的に使用されるものが使用できる。特に内添薬品としてグアーガム、脂肪酸、耐水化剤、硫酸バンド等を使用すると、紙自体の耐油性能が向上し、本発明の塗工層と組み合わせることにより、優れた耐油性能を達成できる。
- [0052] 本発明においては、所定成分の塗工層を基材に設けるとともに、さらに基材自体にも疎水化デンプンを含有させることができ、これによってシート状物の耐油性能をより一層向上させることができる。この場合の疎水化デンプンの含有量は、基材全体の質量に対し1～15質量%であることが好ましい。1質量%未満であると効果が充分に発現しない場合もあり、15質量%を超えて含有させても耐油性能は向上せず、コスト的に不利になる。また、紙基材とした場合には、親水性成分であるデンプンが製紙原料中にあまり多く含まれると、抄紙工程での濾水性が悪くなり生産性が著しく低下する。なお、製紙原料中には、疎水化デンプンとともに、他の製紙用副資材やグアーガム、脂肪酸等の耐油性能を向上させる薬剤を併用してもよい。
- [0053] 以上の説明では、所定成分の塗工層を基材に設けてなるシート状物の実施態様について述べたが、本発明においては、所定成分を塗工層としてではなく基材中に内添させることによっても、シート状物に耐油性能を付与することができる。すなわち、本発明の耐油性シート状物は、疎水化デンプンと架橋剤と脂肪酸を基材中に内添することによっても得ることができる。ここでいう内添するとは、シート状物の原料中にこれらの成分を添加してシート状にすることを意味している。
- 疎水化デンプンの添加割合は、原料全体の固形分質量に対して、1～15質量%が好ましい。1質量%未満であると効果が充分でない場合もあり、15質量%を超えて添加しても効果は変わらず、濾水性が著しく悪化する傾向がある。
- 架橋剤の添加割合は、原料全体の固形分質量に対して、0.1～10質量%が好ま

しい。0.1質量%未満では効果が充分でない場合もあり、10質量%を超えて添加しても効果は変らず、コスト的に不利になる。

脂肪酸の添加割合は、原料全体の固形分質量に対して、0.1—10質量%が好ましい。0.1質量%未満では効果がでないし、10質量%を超えて添加しても効果は変らず、さらにはシート状物表面が滑りやすくなる傾向がある。

### 実施例

#### [0054] [実施例1]

木材パルプとして、アスペン材から製造された広葉樹晒クラフトパルプ50質量%、針葉樹晒クラフトパルプ50質量%を使用し、ダブルディスクリファイナーでカナディアンスタンダードフリーネスによる叩解度が350mlの原料パルプスラリーを調製した。この原料パルプスラリーにエピクロルヒドリン系湿潤紙力増強剤を対パルプ質量当たり固形分濃度で0.5質量%添加し、ロジンサイズ剤を対パルプ質量当たり固形分濃度で0.5質量%添加し、硫酸アルミニウムを4質量%添加して原料スラリーを調製した。この原料スラリーを長網抄紙機により坪量42g/m<sup>2</sup>になるようにシート化した。

有機酸無水物とデンプンを反応させて製造した疎水化デンプンおよび架橋剤としてポリアミドエピクロルヒドリン樹脂を対疎水化デンプン質量当たり固形分濃度で10質量%添加した塗工液を調製し、この塗工液による塗工層がシートの両面で3.0g/m<sup>2</sup>になるように、上記で得られた紙基材に手塗りで塗布し、坪量45g/m<sup>2</sup>の耐油性シート状物を得た。

#### [0055] [実施例2]

塗工液に、ポリアミン系薬剤でカチオン化され、エポキシ化された脂肪酸(主成分がパルミチン酸、融点63—64°C)を、対疎水化デンプン質量当たり固形分濃度で10質量%添加した以外は実施例1と同様にして、坪量45g/m<sup>2</sup>の耐油性シート状物を得た。

#### [0056] [実施例3]

塗工液に、鹹化度93—95%、重合度2000のカルボキシル変性ポリビニルアルコールを、対脂肪酸質量当たり300質量%添加した以外は実施例2と同様にして、坪量45g/m<sup>2</sup>の耐油性シート状物を得た。

## [0057] [実施例4]

実施例1で得られた紙基材に、実施例1で得られた塗工液を塗工層が両面で $2.5\text{g}/\text{m}^2$ になるように手塗りで塗布し、更にこの塗工層の上に、エピクロルヒドリンで変性された脂肪酸のみの塗工液を、この塗工液の塗工層が両面で $0.5\text{g}/\text{m}^2$ になるよう塗布して、坪量 $45\text{g}/\text{m}^2$ の耐油性シート状物を得た。

## [0058] [実施例5]

木材パルプとして、アスペン材から製造された広葉樹晒クラフトパルプ50質量%、針葉樹晒クラフトパルプ50質量%を使用し、ダブルディスクリファイナーでカナディアンスタンダードフリークレスによる叩解度が250mlの原料パルプスラリーを調製した。この原料パルプスラリーに、有機酸無水物とデンプンを反応させることにより製造した疎水化デンプンをパルプ質量あたり固形分濃度で5質量%添加し、エピクロルヒドリン系湿潤紙力増強剤を対パルプ当たり固形分濃度で0.5質量%添加し、硫酸アルミニウムを4質量%添加して原料スラリーを調整した。この原料スラリーを長網抄紙機により坪量 $42\text{g}/\text{m}^2$ になるようにシート化した。

有機酸無水物とデンプンを反応させることにより製造した疎水化デンプンおよび架橋剤としてポリアミドエピクロルヒドリン樹脂を対疎水化デンプン質量当たり10質量%添加した塗工液を調製し、この塗工液による塗工層がシートの両面で $3.0\text{g}/\text{m}^2$ になるように、上記で得られた紙基材に手塗りで塗布し、坪量 $45\text{g}/\text{m}^2$ の耐油性シート状物を得た。

## [0059] [実施例6]

塗工液に、ポリアミン系薬剤でカチオン化され、エポキシ化された脂肪酸サイズ剤(脂肪酸の主成分がパルミチン酸、融点63~64°C)を塗工液の固形分質量に対して5質量%添加した以外は実施例5と同様にして、坪量 $45\text{g}/\text{m}^2$ の耐油性シート状物を得た。

## [0060] [実施例7]

実施例5で得られた紙基材に、実施例6で得られた塗工液(塗工液A)を両面で $1.5\text{g}/\text{m}^2$ になるように手塗りで塗布し、更にこの塗工層の上に、鹹化度93~95%、重合度2000の無変性のポリビニルアルコールのみの塗工液(塗工液B)を、この塗工

液の塗工層が両面で $1.5\text{g}/\text{m}^2$ になるように塗布して、坪量 $45\text{g}/\text{m}^2$ の耐油性シート状物を得た。

[0061] [実施例8]

塗工液Bに、架橋剤としてポリアミドエピクロルヒドリン樹脂をポリビニルアルコール質量当たり固形分濃度で10質量%添加した以外は実施例7と同様にして、坪量 $45\text{g}/\text{m}^2$ の耐油性シート状物を得た。

[0062] [実施例9]

塗工液Bに、ポリアミン系薬剤でカチオン化され、エポキシ化された脂肪酸サイズ剤(脂肪酸の主成分がパルミチン酸、融点63~64°C)をポリビニルアルコール質量当たり固形分濃度で25質量%添加した以外は実施例8と同様にして、坪量 $45\text{g}/\text{m}^2$ の耐油性シート状物を得た。

[0063] [実施例10]

紙基材に塗工液Bを塗布してから、塗工液Aを塗布する以外は実施例9と同様にして、坪量 $45\text{g}/\text{m}^2$ の耐油性シート状物を得た。

[0064] [実施例11]

ポリアミン系薬剤でカチオン化され、エポキシ化された脂肪酸サイズ剤に代えて、脂肪酸(主成分がブラシジン酸、融点61.5°C)を使用する以外は実施例6と同様にして、坪量 $45\text{g}/\text{m}^2$ の耐油性シート状物を得た。

[0065] [実施例12]

脂肪酸(主成分がブラシジン酸)に代えて、ポリアミン系薬剤でカチオン化され、エポキシ化された脂肪酸(主成分がブラシジン酸)を使用する以外は実施例11と同様にして、坪量 $45\text{g}/\text{m}^2$ の耐油性シート状物を得た。

[0066] [実施例13]

有機酸無水物とデンプンを反応させることにより製造した疎水化デンプンに代えて、デンプンをアルミニウムアルカリの存在下でオルガノシラン水溶液と密に接触させる方法により製造した疎水化デンプンを使用する以外は実施例1と同様にして、坪量 $45\text{g}/\text{m}^2$ の耐油性シート状物を得た。

[0067] [実施例14]

脂肪酸(主成分がラシジン酸)に代えて、ポリアミン系薬剤でカチオン化され、エポキシ化された脂肪酸(主成分がステアリン酸、融点71.5—72°C)を使用する以外は実施例11と同様にして、坪量45g/m<sup>2</sup>の耐油性シート状物を得た。

[0068] [実施例15]

木材パルプとして、アスペン材から製造された広葉樹晒クラフトパルプ50質量%、針葉樹晒クラフトパルプ50質量%を使用し、ダブルディスクリファイナーでカナディアンスタンダードフリークスによる叩解度が250mlの原料パルプスラリーを調製した。この原料パルプスラリーに、有機酸無水物とデンプンを反応させることにより製造した疎水化デンプンをパルプ質量当たり固形分濃度で5質量%添加し、脂肪酸サイズ剤をパルプ質量あたり固形分濃度で0.5質量%添加し、エピクロルヒドリン系架橋剤を対パルプ質量当たり固形分濃度で0.5質量%添加し、硫酸アルミニウムを4質量%添加して原料スラリーを調製した。この原料スラリーを長網抄紙機により坪量45g/m<sup>2</sup>になるようにシート化して、耐油性シート状物を得た。

[0069] [実施例16]

脂肪酸(主成分がラシジン酸)に代えて、ポリアミン系薬剤でカチオン化され、エポキシ化された脂肪酸(主成分がラウリン酸、融点44°C)を使用する以外は実施例11と同様にして、坪量45g/m<sup>2</sup>の耐油性シート状物を得た。

[0070] [比較例1]

実施例1で得られた紙基材に、有機酸無水物とデンプンを反応させることにより製造した疎水化デンプンのみの塗工液を、該塗工液の塗工層が両面で3.0g/m<sup>2</sup>になるように塗布して、坪量45g/m<sup>2</sup>の耐油性シート状物を得た。

[0071] [比較例2]

実施例1で得られた紙基材に、エピクロルヒドリン変性された脂肪酸のみの塗工液を、該塗工液の塗工層が両面で3.0g/m<sup>2</sup>になるように塗布して、坪量45g/m<sup>2</sup>の耐油性シート状物を得た。

[0072] [比較例3]

塗工層が両面で25g/m<sup>2</sup>になるように塗布されたこと以外は、実施例1と同様にして、坪量67g/m<sup>2</sup>の耐油性シート状物を得た。

## [0073] [比較例4]

実施例1で得られた紙基材の片面に、厚さ4 $\mu$ mのポリエチレンフィルムをラミネートし、坪量45g/m<sup>2</sup>の耐油性シート状物を得た。

## [0074] [比較例5]

疎水化デンプンに代えて、酸化デンプンを使用したこと以外は実施例1と同様にして、坪量45g/m<sup>2</sup>の耐油性シート状物を得た。

## [0075] [比較例6]

疎水化デンプンに代えて、リン酸デンプンを使用したこと以外は実施例1と同様にして、坪量45g/m<sup>2</sup>の耐油性シート状物を得た。

## [0076] [比較例7]

疎水化デンプンに代えて、鹼化度93～95%、重合度2000のカルボキシル変性ポリビニルアルコールを使用したこと以外は実施例1と同様にして、坪量45g/m<sup>2</sup>の耐油性シート状物を得た。

[0077] 上記の実施例および比較例で得られた耐油性シート状物の性能評価結果を表1に示す。性能評価は、耐油性、透湿性、耐熱水性および破袋の有無について、下記の方法により行った。

なお、耐熱水性は耐油性シートの用途によって要求されない性能であるため、参考として評価した。したがって、耐油性、透湿性、破袋の有無のすべてにおいて合格レベル以上であるものを、耐油性シート状物として合格と評価できる。

[0078] <耐油性の評価試験>：耐油性シート状物にヒマシ油0.5mlを滴下し、ヒマシ油滴下面に5g/cm<sup>2</sup>の荷重を掛け(荷重掛けには金属板を使用)、ヒマシ油滴下部分の反対の面を観察し、滴下したヒマシ油が反対面まで浸透するまでの時間を測定する方法で評価した。また、測定時間は最大で24時間までとし、一定時間処理後に、滴下されたヒマシ油が反対面まで浸透する度合いを目視により判断した。ヒマシ油の浸透度合いの評価基準を次の通りとし、△以上を合格とした。

[0079] ①：ヒマシ油滴下24時間後、ヒマシ油滴下面の反対面へのヒマシ油の浸透はほとんど認められない。

○：ヒマシ油滴下12～24時間の間で、ヒマシ油滴下面の反対面へのヒマシ油浸透が

認められる。

△:ヒマシ油滴下6～12時間の間で、ヒマシ油滴下面の反対面へのヒマシ油浸透が認められる。

×:ヒマシ油滴下6時間以内に、ヒマシ油滴下面の反対面へのヒマシ油浸透が認められる。

- [0080] <透湿性の評価試験>:沸騰水100mlをビーカーに入れ、その上から袋状にした耐油性シート状物サンプルをかぶせて1時間放置し、袋内部の結露状態を目視で判断した。結露状態の判断基準は次の通りとし、△以上を合格とした。

◎:1時間放置後、袋内部に全く結露が見られない状態。

○:1時間放置後、袋内部に若干の結露が見られる状態。

△:1時間放置後、袋内部の全面に結露が見られるが、水滴が発生する程ではない状態。

×:1時間放置後、袋内部に結露が見られ、水滴が発生した状態。

- [0081] <耐熱水性の評価試験>:耐油性シート状物のサンプルを5cm角に切り、100mlの熱水で10分間抽出後、抽出液を蒸発させ、蒸発残渣を測定する方法で評価した。試験結果は全抽出物量として、 $2\text{mg}/25\text{cm}^2$ 以下を○、それよりも多いものを×とした。

- [0082] <破袋の有無の試験>:スポンジを入れる口を一方に設けた8cm×14cmの耐油性シート状物の袋を作成し、この中に20mlの水を含ませた5cm×7cm×4cmの大きさのスポンジを入れて、袋の口を2回折り曲げ、中央部を1箇所セロハンテープでシールして800W出力の電子レンジに入れ、5分間加温処理した際ににおける袋の破袋の有無を確認した。評価基準は次の通りとした。

○:袋が破袋せず、セロハンテープの剥がれも確認できないレベル

×:袋が破袋するか、あるいはセロハンテープが剥がれるレベル。

- [0083] [表1]

	坪量 (g/m <sup>2</sup> )	厚さ (mm)	密度 (g/m <sup>3</sup> )	耐油性	透湿性	耐熱 水性	破袋の 有無
実施例 1	45.2	0.071	0.63	○	△	○	○
実施例 2	45.8	0.074	0.62	◎	○	○	○
実施例 3	44.4	0.076	0.58	◎	○	○	○
実施例 4	44.7	0.076	0.59	○	○	○	○
実施例 5	45.3	0.070	0.65	○	△	○	○
実施例 6	45.2	0.068	0.66	◎	○	○	○
実施例 7	45.5	0.070	0.65	○	○	×	○
実施例 8	45.1	0.067	0.67	○	○	○	○
実施例 9	45.5	0.069	0.66	◎	○	○	○
実施例 10	45.3	0.071	0.63	◎	○	○	○
実施例 11	45.2	0.071	0.64	○	○	○	○
実施例 12	45.1	0.073	0.62	◎	○	○	○
実施例 13	45.1	0.070	0.64	○	△	○	○
実施例 14	45.0	0.072	0.63	◎	○	○	○
実施例 15	45.3	0.072	0.63	△	○	○	○
実施例 16	45.1	0.075	0.60	◎	○	○	○
比較例 1	45.2	0.075	0.60	×	△	×	○
比較例 2	45.0	0.073	0.62	×	○	○	○
比較例 3	67.1	0.108	0.62	△	×	×	×
比較例 4	45.8	0.075	0.61	◎	×	○	×
比較例 5	45.3	0.072	0.63	×	△	○	○
比較例 6	45.2	0.070	0.65	×	△	○	○
比較例 7	45.1	0.070	0.64	△	×	○	×

### 産業上の利用可能性

[0084] 本発明によれば、低い透気抵抗度で人体に安全であり、且つ優れた耐油性能、生産性に優れる耐油性シート状物が得られる。本発明による耐油性シート状物は、特に食用油を使用した食品の包装材料として、好ましく使用することができる。

## 請求の範囲

- [1] 疎水化デンプンと架橋剤を含む少なくとも1層の塗工層を基材の少なくとも片面に0.5～20g/m<sup>2</sup>設けたことを特徴とする耐油性シート状物。
- [2] 請求項1に記載の塗工層に脂肪酸及び／又はポリビニルアルコールをさらに含むことを特徴とする耐油性シート状物。
- [3] 請求項1又は2に記載の塗工層とポリビニルアルコールを主成分とする塗工層との少なくとも2層の塗工層を基材の少なくとも片面に有することを特徴とする耐油性シート状物。
- [4] 請求項1又は2に記載の塗工層と脂肪酸を主成分とする塗工層との少なくとも2層の塗工層を基材の少なくとも片面に有することを特徴とする耐油性シート状物。
- [5] 基材に近い塗工層が請求項1又は2に記載の塗工層であり、基材から遠い塗工層が脂肪酸を主成分とする塗工層である少なくとも2層の塗工層を基材の少なくとも片面に有することを特徴とする耐油性シート状物。
- [6] 基材全体の質量に対して1～15質量%の疎水化デンプンを基材中に含有させたことを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の耐油性シート状物。
- [7] 疎水化デンプンと架橋剤と脂肪酸が基材中に内添されていることを特徴とする耐油性シート状物。
- [8] 架橋剤がエピクロルヒドリン系であることを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載の耐油性シート状物。
- [9] 脂肪酸が脂肪酸サイズ剤であることを特徴とする請求項2～8のいずれか1項に記載の耐油性シート状物。
- [10] 脂肪酸がエピクロルヒドリン系の薬剤で変性されていることを特徴とする請求項2～9のいずれか1項に記載の耐油性シート状物。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/011464

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> D21H19/10, D21H19/20, D21H19/82, B65D65/42, B65D81/34

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> D21H11/00-27/42, B65D65/00-65/46, B65D81/32-81/36

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
WPIL, D21H19/10, D21H19/20

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	JP 2004-59812 A (Dainichiseika Color & Chemicals Mfg. Co., Ltd.), 26 February, 2004 (26.02.04), Full text (Family: none)	1-5, 8-10
A	JP 2001-115121 A (Shikishima Sutachi Kabushiki Kaisha), 24 April, 2001 (24.04.01), Full text (Family: none)	1-10
A	JP 2001-336090 A (Oji Konsutachi Kabushiki Kaisha), 07 December, 2001 (07.12.01), Par. Nos. [0013], [0014], [0017] (Family: none)	1-10

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&"	document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
08 November, 2004 (08.11.04)Date of mailing of the international search report  
22 November, 2004 (22.11.04)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/011464

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-515015 A (CoöPERATIEVE VERKOOP- EN PRODUCTIEVERENIGING VAN AARDAPPELMEEL EN DERIVATEN AVEBE B.A.), 22 April, 2003 (22.04.03), Par. Nos. [0021] to [0023], [0026] & EP 1103655 A1 & WO 01/038635 A1	1-10
A	JP 9-201745 A (Stora Feldmühle AG.), 18 February, 1997 (18.02.97), Full text & WO 95/005505 A1 & EP 713548 A	1-10
A	JP 10-259590 A (Misawa Ceramics Kabushiki Kaisha), 29 September, 1998 (29.09.98), Full text (Family: none)	1-10
A	JP 2002-69889 A (National Starch and Chemical Investment Holdings Corp.), 08 March, 2002 (08.03.02), Full text & EP 1170418 A1 & US 6372361 B1	1-10

## A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int.C1' D21H19/10, D21H19/20, D21H19/82, B65D65/42, B65D81/34

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int.C1' D21H11/00-27/42

Int.C1' B65D65/00-65/46

Int.C1' B65D81/32-81/36

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

## 国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

WPIL D21H19/10 D21H19/20

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P X	JP 2004-59812 A(大日精化工業株式会社)2004.02.26, 全文 (ファミリーなし)	1-5, 8-10
A	JP 2001-115121 A(敷島スター株式会社)2001.04.24, 全文 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2001-336090 A(王子コーンスター株式会社)2001.12.07, 【0013】、【0014】、【0017】(ファミリーなし)	1-10

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

08.11.2004

## 国際調査報告の発送日

22.11.2004

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

## 特許庁審査官(権限のある職員)

山崎 利直

4 S 2932

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C(続き)	関連すると認められる文献	関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
A	JP 2003-515015 A(コー・オペラティーベ、ベルコープ-アン、プロド ウクティーベレニギング、バン、アルダペルメール、アン、デリバ ーテン、アベベ、ベー、アー。)2003.04.22, 【0021】～【0023】，【0026】 & EP 1103655 A1 & WO 01/038635 A1	1-10
A	JP 9-201745 A(シュトーラ フエルトミューレ アクチエンゲゼル シャフト)1997.02.18, 全文 & WO 95/005505 A1 & EP 713548 A	-10
A	JP 10-259590 A(ミサワセラミックス株式会社)1998.09.29, 全文 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2002-69889 A(ナショナル スターチ アンド ケミカル イン ベストメント ホールディング コーポレイション)2002.03.08, 全文 & EP 1170418 A1 & US 6372361 B1	1-10